

Doc 1-1 on 10 from WPIL using MA

©Derwent Information

**Diesel fuel giving reduced emission of nitrous gases - contg. water in micellar dispersion and non-ionic emulsifier****Patent Number : DE2526814**

International patents classification : C10L-001/32

**\* Abstract :**

**DE2526814 A** Diesel fuel contg. water in micro-emulsified micellar form and non-ionic emulsifier with a straight hydrocarbon chain, opt. in combination with an ionic emulsifier and/or straight-chain amphiphilic substance.

Emission of nitrous gases on combination is substantially reduced, while the cetane rating remains the same as that of the pure diesel oil.

The emulsifier is an ethylene oxide adduct of a fatty alcohol. A fuel mixt. consists of 50.4% diesel oil, (cetane rating 43), 28% water and 21.6% mixt. of EMU 056(RTM) emulsifier and n-butanol in ratio 4:1, and has cetane rating 4:1.

**\* Publication data :**

Patent Family : DE2526814 A 19761229 DW1977-02 \*

Priority n° : 1975DE-2526814 19750616

Covered countries : 1

Publications count : 1

**\* Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (SVUT-) SVENSKA UTVECKLING AB

**\* Accession codes :**

Accession N° : 1977-02199Y [02]

**\* Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-T03B E10-E04M

H06-B04 H06-C04

Derwent Classes : A95 E17 H06

**\* Update codes :**

Basic update code : 1977-02



51

Int. Cl. 2:

C10L 1/32

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 26 814 A 1

11

# Offenlegungsschrift 25 26 814

21

Aktenzeichen: P 25 26 814.8

22

Anmeldetag: 16. 6. 75

43

Offenlegungstag: 30. 12. 76

30

Unionspriorität:

22 23 31

54

Bezeichnung: Diesellochstoff

71

Anmelder: Svenska Utvecklingsaktiebolaget (SU) Swedish National Development Co., Stockholm

74

Vertreter: Hoffmann, E., Dr.-Ing.; Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder: Friberg, Stig Erik, Prof., Staltsjö-Boo; Force, Elsa Gunilla, Dr., Stockholm (Schweden)

fol

DT 25 26 814 A 1

2526814

26 911

Svenska Utvecklingsaktiegolaget (SU), Swedish National  
Development Company, Stockholm / Schweden

Dieselmkraftstoff

Die Erfindung betrifft einen verbesserten Dieselmkraftstoff, der bei der Verbrennung erheblich geringere Mengen von nitrosen Gasen freisetzt als herkömmliche Dieselmkraftstoffe und der eine Cetanzahl hat, die praktisch die gleiche wie bei diesen Dieselmölen ist.

Dieselmkraftstofföle werden als Kraftstoffe in Hochgeschwindigkeits-Dieselmotoren von Automobilen und Arbeitsmaschinen verschiedener Arten, in Mittelgeschwindigkeits-

-2-

609853/0489

Dieselmotoren, beispielsweise für Schienenfahrzeuge und stationäre Anlagen, und in Zündungskolbenmotoren sowie Schiffsmotoren mit mittlerer Geschwindigkeit verwendet.

Damit diese Kraftstoffe richtig arbeiten, müssen die Dieselmotoren bestimmten Erfordernissen genügen, die zu einem großen Ausmaß von der chemischen Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe abhängen, die in dem Kraftstoff enthalten sind. Ein Erfordernis dieser Art ist die Cetanzahl, die ein Maß für die Zündleistung des Dieselmotors ist. Für Hochgeschwindigkeits-Dieselmotoren sind Cetanzahlen von 45 bis 55 erforderlich, während andere Dieselmotoren von einer hohen Cetanzahl weniger abhängig sind. Unter anderen Faktoren muß die Viskosität auch entsprechend den Gestaltungsmerkmalen und der Konstruktion des Dieselmotors angepaßt werden. Auch der Absetzpunkt muß so angepaßt werden, daß er den Erfordernissen hinsichtlich der Handhabung und der Lagerung genügt. Aufgrund der sehr speziellen Konstruktion von Dieselmotoren mit Einspritzungseinrichtungen, die nur geringe Toleranzen erlauben, ist es auch wichtig, große Anforderungen an die Reinheit des Kraftstoffes zu stellen.

Dieselaabgase und ihr Einfluß auf die Umgebung und diejenigen Personen, die in Kontakt mit diesen Gasen kommen, sind in den letzten Jahren Faktoren von gesteigertem Interesse geworden. Dieses Problem ist besonders dann drückend, wenn Dieselmotoren in mehr oder weniger abgeschlossenen Räumen, z.B. beim unterirdischen Arbeiten, verwendet werden. Es ist nämlich bekannt, daß solche Abgase nicht tragbar hohe Mengen von nitrosen Gasen bei bestimmten Betriebsbedingungen enthalten, so daß es anzu-

streben ist, den Gehalt an nitrosen Gasen in Abgasen von Dieselmotoren zu verringern.

Die Erfindung trägt nun dazu bei, diese Nachteile zu entfernen, und sie stellt einen Dieselmotorkraftstoff zur Verfügung, der bei der Verbrennung erheblich niedrigere Mengen von nitrosen Gasen als herkömmliche Dieselmotorkraftstofföle freisetzt. Trotzdem hat der erfindungsgemäße Dieselmotorkraftstoff eine Cetanzahl, die im wesentlichen gleich ist wie diejenige von herkömmlichen Dieselmotorkraftstoffen.

Die Erfindung baut sich auf der sogenannten Mikroemulsions-technik (vgl. z.B. Stoeckenius, W., Schulman, J.H. und Prince, L., Kolloid-Z. 169, 170 (1960)) auf, um eine mizellare Lösung zu erhalten. Bei dieser Technik wird dem als Grundmaterial verwendeten Dieselmotorkraftstofföl Wasser und ein geeigneter Emulgator zugeführt und es werden sogenannte umgekehrte Mizellen, d.h. kugelförmige Mizellen, gebildet, die in der Mitte Wasser aufweisen und bei denen die Kohlenwasserstoffketten des Kraftstoffs nach außen gedreht sind. Eine mizellare Lösung dieses Typs unterscheidet sich vollständig von den herkömmlichen Wasser-in-Öl-Emulsionen, da sie gegenüber einer Phasenabtrennung absolut stabil ist. Beim Betrachten ist eine solche Mikroemulsion praktisch transparent, was im Gegensatz zu einer gewöhnlichen Wasser-in-Öl-Emulsion steht.

Zur Ausbildung von Mikroemulsionen des obengenannten Typs muß sich der zur Bildung des Kohlenwasserstoff/Wasser-Gemisches verwendete Emulgator derart verhalten, daß in einem ternären Phasendiagramm oder einem Phasendiagramm höherer Ordnung eine Fläche mit einer mizellaren Lösung vorliegt. Für verschiedene Zusammensetzungen können Phasen-

diagramme vom Kohlenwasserstoff/Wasser-Emulgator aufgestellt werden (vgl. z.B. Ekwall, P., Danielsson, I. und Mandell, L., Kolloid-Z. 169, 113 (1960)), indem eine Identifizierung der verschiedenen Phasen und der Löslichkeitsflächen bzw. -gegenden erfolgt. Entsprechend dem ausgewählten Emulgator verändert sich die Fläche bzw. Gegend in dem Phasendiagramm, in welcher eine mizellare Lösung oder eine Mikroemulsion aufrechterhalten wird, in ihrem Aussehen, wobei die sonstigen Bedingungen unverändert bleiben.

Für die Zwecke der Erfindung ist es zweckmäßig, Emulgatoren oder Emulgatorsysteme zu verwenden, die in einem Dreiphasendiagramm zusammen mit dem Kohlenwasserstoffgemisch und dem Wasser eine nennenswerte Fläche bzw. Gegend ergeben, in der eine stabile mizellare Lösung vorliegt, so daß das Dieselkraftstofföl und das Wasser innerhalb eines breiten Mischbereiches unter Verwendung einer so gering wie möglichen Emulgatormenge miteinander kombiniert werden können. Dies kann in der Weise erzielt werden, daß der Emulgator entweder eine Kombination von Emulgatoren mit einem solchen hydrophilen-lipophilen Gleichgewicht ist, daß die Lösungskraft des Dieselkraftstofföls genügend hoch ist, oder daß ein spezieller Emulgator verwendet wird, in dem der gewünschte Wert sowohl der Hydrophilizität als auch der Hydrophobizität in dem gleichen Molekül vorhanden ist.

Das oben erwähnte Ziel des Erhalts eines Dieselkraftstoffes, der eine verminderte Menge von nitrosen Gasen freisetzt, der jedoch immer noch eine hohe Cetanzahl aufrechterhält, wird gemäß der Erfindung erreicht, wenn die Emulgatoren nicht-ionogene Emulgatoren mit einer geraden Koh-

lenstoffkette, möglicherweise in Kombination mit einem ionogenen Emulgator und/oder einer geradkettigen amphiphilen Substanz, sind, wodurch ein Dieselmotorkraftstoff erhalten wird, der bei der Verbrennung eine erheblich niedrigere Menge von nitrosen Gasen freisetzt als reines Dieselmotorkraftstoff, der jedoch immer noch eine Cetanzahl hat, die im wesentlichen die gleiche ist wie bei einem reinen Dieselmotorkraftstoff.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der nicht-ionogene Emulgator ein Fettalkohol mit einem daran gekuppelten Äthylenoxidrest.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der Kraftstoff auch ein Oxidationsmittel, vorzugsweise ein anorganisches Oxidationsmittel, von dem festgestellt worden ist, daß es auf die Verbrennung einen günstigen Einfluß ausübt, indem es zu einem Abbruch der Kohlenstoffketten in dem Kraftstoff beiträgt. Die Verwendung von anorganischen Oxidationsmitteln in Dieselmotorkraftstoffen ist bislang noch nicht beschrieben worden. Ihre Verwendung ist durch die Verwendung eines mikroemulgierten Wassers möglich geworden, in dem diese Oxidationsmittel löslich sind. Auf diese Weise kommen die Oxidationsmittel nicht mit dem Kohlenwasserstoffgemisch selbst in Kontakt, bis die Verbrennung erfolgt. Geeignete Oxidationsmittel sind z.B. Peroxide, Chlorate, Dithionite, Dichromate, Jodate etc. Bei der Herstellung des Kraftstoffs werden die Oxidationsmittel vorzugsweise gelöst in Wasser zugeführt. Die Menge der Oxidationsmittel bestimmt sich von Fall zu Fall je nach dem verwendeten Grundkraftstoff und der Zusammensetzung des Kraftstoffgemisches.



Der verwendete Emulgator ist vorzugsweise ein einziger, nicht-ionogener Emulgator oder ein Gemisch aus mehreren nicht-ionogenen Emulgatoren. Die nicht-ionogenen Emulgatoren haben eine geradkettige Kohlenstoffkette und sind z.B. ein Fettalkohol mit einem daran gekuppelten Äthylenoxidrest. Auf diese Weise kann auch die Cetanzahl des Kraftstoffes beeinflusst werden, da geradkettige Kohlenwasserstoffe dazu beitragen, die Cetanzahl zu erhöhen. Die nicht-ionogenen Emulgatoren können auch zusammen mit einer amphiphilen Verbindung in Form eines niedrigen Alkohols verwendet werden.

Ein anderer geeigneter Emulgatortyp sind die ionogenen Emulgatoren, die gegebenenfalls im Gemisch mit einer geradkettigen amphiphilen Verbindung verwendet werden können. Ein weiterer geeigneter Typ von Emulgatoren sind Gemische von einem oder mehreren ionogenen Emulgatoren und einem oder mehreren nicht-ionogenen Emulgatoren. Durch Verwendung eines Emulgators dieses Typs ist es möglich, die Temperaturstabilität des Kraftstoffes in gewünschter Weise zu erhöhen. Für alle Emulgatoren wird es empfohlen, daß die Viskosität des fertigen Kraftstoffes bei der Auswahl des Emulgatorsystems in Betracht gezogen wird.

Bei der Herstellung eines Dieselmotorkraftstoffes gemäß der Erfindung müssen zunächst im Versuchsmaßstab die Anfangseigenschaften des Dieselmotorkraftstofföls, des Wassers und eines daran angepaßten Emulgatorsystems bestimmt werden. Unter Zuhilfenahme eines gezeichneten Dreiphasendiagramms (wenn nur ein einziger Emulgator verwendet wird) wird z.B. eine Zusammensetzung innerhalb des Löslichkeitsbereichs für eine mizellare Lösung ausgewählt und in diesen Bereich wird eine geeignete Verhältnismenge zwischen den

Komponenten ausgewählt, um einen Kraftstoff mit einer optimalen Cetanzahl, Viskosität etc. zu erhalten. Sodann ist es möglich, der so entwickelten Formel zu folgen. Durch Vermengung der gleichen Komponenten in beliebiger Reihenfolge wird automatisch eine Mikroemulsion erhalten, die gegenüber einer Phasenabtrennung ganz stabil ist. Der erhaltene Kraftstoff kann erforderlichenfalls mit herkömmlichen Additiven zur Kontrolle der Cetanzahl, z.B. Acetoneperoxid, Amylnitrat, Kerobrisol etc., oder zur Kontrolle der Viskosität, des Absetzungspunktes und dergleichen modifiziert werden.

Als Grundkraftstoff kann jedes beliebige herkömmliche, im Handel erhältliche Dieselkraftstofföl verwendet werden, das dann gemäß der Erfindung modifiziert wird.

In dem folgenden Beispiel werden Dieselkraftstoffe gemäß der Erfindung beschrieben.

#### Beispiel

Dieselmkraftstoffe gemäß der Erfindung mit den Spezifikationen der folgenden Tabelle wurden zu Vergleichszwecken zusammen mit reinen Dieselölen in einem Testdieselmotor getestet. Es wurden die Abgastemperatur, die Menge der nitrosen Gase  $\text{NO}_x$  und die Cetanzahl der getesteten Kraftstoffe gemessen. Die Menge der nitrosen Gase in dem Abgas des Motors wurde in der Weise ermittelt, daß eine T-Rohrleitung auf dem Abgasrohr verwendet wurde. Diese Leitung war in einer Station nach dem Abkühlen des Abgases auf Raumtemperatur angeordnet. Die Menge der nitrosen Gase wurde unter Zuhilfenahme einer Dräger-Spurengasvorrichtung bestimmt, welche aus einer Gasspurenpumpe und einem

Reagenzröhrchen bestand. Ein Ende des Reagenzröhrchens war an das T-Rohr mit einem Schlauch angeschlossen und das andere Ende war an die Pumpe angeschlossen. Ein bestimmtes Volumen des Probengases wurde mit der Pumpe durch das Reagenzröhrchen gezogen. Die nitrosen Gase erzeugten eine Farbreaktion in der Reagenzmasse im Röhrchen und die Länge der Farbzone wurde sofort aufgezeichnet. Es wurde ein in ppm ausgedrückter Wert für die nitrosen Gase erhalten. In manchen Fällen verließen die Abgase den Motor mit einem so hohen Überdruck, daß ein Kompensationsbeutel zwischen das Abgasrohr und das Reagenzröhrchen gesetzt werden mußte, um die korrekte Abgasgeschwindigkeit zu erhalten.

Die Cetanzahlen wurden unter Verwendung einer Kalibrierungskurve für die Zündzeiten für Kraftstoffe mit bekannten Cetanzahlen bestimmt. Es ist wesentlich zu gewährleisten, daß sich der Kraftstoff exakt dann entzündet, wenn der Kolben die Spitzenposition erreicht. Während der Testversuche wurde auch die Menge des zugesetzten Wassers so kompensiert, daß die Menge des Dieselkraftstofföls plus des Emulgators, die pro Zeiteinheit umgepumpt wurde, konstant gehalten wurde.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Probe	Diesel- öl	Zusammensetzung Emul- gator	Wasser	Emulgator- typ	Cetan- zahl	Abgas	NO+NO <sub>2</sub> ppm (5 min)	Bemerkungen
A 1	100	-	-	-	43	295	1200	Vergleichskraftstoff
2	50,4	21,6	23	EMU 056 n-Butanol 4 : 1	41	260	750	-
3	"	"	"	"	32	250	600	H <sub>2</sub> O = 3% NaClO <sub>3</sub> -Lösung
4	"	"	"	"	29	260	750	H <sub>2</sub> O = 3% K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Lösung
5	"	"	"	"	30	260	450	H <sub>2</sub> O = 3% K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -Lösung
6	51	22	27	"	32	285	500	H <sub>2</sub> O = 1% KIO <sub>3</sub> -Lösung
B 1	100	-	-	"	42	275	1000	Vergleichskraftstoff
2	52,5	22,5	25	"	34	280	550	Einspritzungswinkel = Zünd- zeit = 9,5/9,5
3	56	24	20	"	34	275	850	"
4	59,5	25,5	15	"	42	270	850	" 8,3/8,3
5	63	27	10	"	45	275	850	" 7,6/7,6
C 1	100	"	"	"	41	310	1800	
2	52,5	22,5	25	"	33	285	750	Einspritzungswinkel = Zünd- zeit = 9,8/10

609853/0489

2526814

Fortsetzung Tabelle

Probe	Zusammensetzung Diesel- öl	Emul- gator	Wasser	Emulgator- typ	Cetan- zahl	Abgas	NO+NO <sub>2</sub> ppm (5 min)	Bemerkungen
C 3	52,5	22,5	25	EMU 056 n-Butanol 4 : 1	36	255	700	H <sub>2</sub> O = 5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung
4	"	"	"	"	34	282	750	H <sub>2</sub> O = 1% KIO <sub>3</sub> -Lösung
5	66,5	22,5	5	"	46	320	850	H <sub>2</sub> O = 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung
6	63	27	10	"	46	322	750	H <sub>2</sub> O = 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung
7	52,5	22,5	25	*	35	278	900	
D 1	100	0	0		40	274	1900	Vergleichskraftstoff
2	63	27	10	**	40	264	1400	
3	"	"	"	***	43	268	1100	
4	67,5	22,5	"	***	43	275	1400	H <sub>2</sub> O = 1% KIO <sub>3</sub> -Lösung

609853/0489

2526814

\* Der Emulgator war EMU 056 und Äthylenglykoldiäthylenglykol (1 : 1) im Verhältnis von 19 : 1

\*\* Der Emulgator war (Berol 050 : n-Butanol 30 : 20) :  
(Berol 478) 70 : 30.  
Berol 050 ist ein Polyäthylenglykol auf der Basis von geradkettigen Fettalkoholen mit einer mittleren Kettenlänge von 13 Kohlenstoffatomen. Berol 478 ist Natriumdiäthylhexylsulfosuccinat.

\*\*\* Der Emulgator war (Berol 050 : n-Butanol 80 : 20) :  
(Berol 478 : Natriumlaurat 67 : 33) 90 : 10.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Dieselkraftstoff aus einem Dieselkraftstofföl, Wasser in mikroemulgierter Form und Emulgatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren nicht-ionogene Emulgatoren mit einer geradkettigen Kohlenstoffkette, gegebenenfalls in Kombination mit einem ionogenen Emulgator und/oder einer geradkettigen amphiphilen Substanz, sind, wodurch ein Dieselkraftstoff erhalten wird, der bei der Verbrennung eine erheblich niedrigere Menge von nitrosen Gasen freisetzt als reines Dieselöl, der jedoch immer noch eine Cetanzahl hat, die im wesentlichen die gleiche ist wie bei einem reinen Dieselkraftstofföl.

2. Dieselkraftstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionogene Emulgator ein Fettalkohol mit einem daran gekuppelten Äthylenoxidrest ist.

3. Dieselkraftstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Oxidationsmittel enthält, das in dem mikroemulgierten Wasser solubilisiert bzw. gelöst ist.

